第30卷 第4期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 4
2016年4月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH April 2016

铜箔表面形貌对CVD法生长石墨烯质量的影响*

宋瑞利[1] 刘 平[2] 张 柯[2] 刘新宽[2] 陈小红[2]

1. 上海理工大学机械工程学院 上海 200093
2. 上海理工大学材料科学与工程学院 上海 200093

摘 要 为了制备高质量、少层数的石墨烯薄膜, 分别用25%HCl、2 mol/L $FeCl_3$腐蚀液及电化学抛光法处理铜箔, 改善其表面平整度, 然后利用化学气相沉积法在其表面生长石墨烯。通过调整2 mol/L $FeCl_3$腐蚀铜箔的时间和电化学抛光铜箔的参数, 根据SEM表征结果确定出腐蚀时间为30 s, 抛光电压为10 V, 抛光时间为60 s时, 铜箔表面最为平整。这些方法处理铜箔后生长的石墨烯经拉曼光谱表征后得出, 随着铜箔表面逐渐平整, 铜箔表面更易生长出少层数, 高质量的石墨烯薄膜。实验中还通过调整化学气相沉积(CVD)炉中通乙烯的时间来制备石墨烯。经SEM和拉曼光谱表征可知, 延长生长时间, 石墨烯薄膜的层数变厚, 生长时间过短则石墨烯生长不连续。生长时间为30 s时, 可生长出单层高质量的石墨烯薄膜, 且石墨烯薄膜均匀致密; 生长时间为60 s时, 铜箔表面沉积一层石墨。所以生长单层石墨烯, 控制生长时间是必要的。

关键词 无机非金属材料, 铜箔, 石墨烯, 化学气相沉积法, 质量

分类号 TB331 文章编号 1005-3093(2016)04-0255-08

Effect of Copper Foil Surface Morphology on the Quality of Graphene Grown by CVD

SONG Ruili[1] LIU Ping[2**] ZHANG Ke[2] LIU Xinkuan[2] CHEN Xiaohong[2]

1. School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

*Supported by Youth Fund of National Natural Science Foundation Project No. 51301106.

Manuscript received July 27, 2015; in revised form August 13, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel:18221916398, E-mail:liuping@usst.edu.cn

ABSTRACT High-quality and few-layered graphene was grown by chemical vapor deposition (CVD) on copper foils, which were pre-treated by etching with 25%HCl or 2 mol/L $FeCl_3$ and then electrochemical polishing in order to improve their surface smoothness. The surface morphology of the copper foils and the deposited graphene were characterized by means of Raman spectroscopy, XRD and SEM etc. The results showed that copper foils with desired surface smoothness would be acquired through etching with 2 mol/L $FeCl_3$ for 30 s and then electrochemical polishing for 60 s by applied voltage of 10 V; Films of layered graphene with less defects could be deposited on the pre-treated copper foils. The thickness of graphene films increased with the increasing time, however for a short deposition time the formed graphene films were discontinuous with poor quality. The monolayered high-quality graphene films could be prepared by depositing for 30 s, whilst the deposition time increased to 60 s a graphite film could form on the surface. In other word, it is necessary to control the deposition on time for growing the desired monolayered graphene films.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, copper foil, graphene, CVD, quality

石墨烯是一种sp2杂化碳原子堆积成的二维蜂窝状六边形晶格[1], 具有高导电[2]、高存储[3]及良好的光学透过率[4]等性能。自从2004年Novoselov等[5]采用机械剥离法制备出石墨烯后, 这种明星材料引起了很多研究者的兴趣。虽然机械剥离法能够制备出稳定存在的石墨烯, 但是该方法制备出的石墨烯的面积较小。研究者们尝试出其它制备

* 国家自然科学基金青年基金资助项目51301106。
2015年7月27日收到初稿; 2015年8月13日收到修改稿。
本文联系人: 刘 平, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.422

石墨烯的方法，其中化学气相沉积法(CVD法)利用金属做基底可以制备出高质量大面积的石墨烯[2, 6-8]。用铜[9-16]金属做衬底，制备成本比较低。近年来，提高铜上生长石墨烯的质量成为了研究热点，其中多数集中于对生长参数、控制成核位置等的研究，并取得了一定成果[17-19]。铜箔表面处理[20-23]对石墨烯质量的影响的研究比较少。石墨烯的生长可以越过铜表面的各种微观形貌(台阶、凹坑等)及大部分的缺陷(位错、原子突起等[24, 25])，甚至于非晶区域[26]。但铜粗糙的表面结构依然会对其上生长的石墨烯的质量产生一些不良的影响：铜表面的台阶状结构可能会使石墨烯的晶向发生偏转，从而形成晶界等缺陷[27]；石墨烯倾向于在缺陷和微观结构粗糙处成核，增大成核密度等。因此，铜表面形貌和质量很大程度上决定了所制备石墨烯的质量。目前有研究者利用盐溶液[28]、电化学抛光[29, 30]等方法对铜箔表面处理，这些方法都一定程度的提高了石墨烯的质量。

本研究对铜箔处理工艺进行着重探讨，分别利用酸、盐溶液和电化学抛光的方法处理铜箔，通过调整工艺参数，利用SEM和拉曼光谱仪测试表征，设计出一种最佳的铜箔处理工艺。本文还探讨了生长时间对制备石墨烯的影响。

1 实验方法

1.1 实验材料

压延铜箔(纯度为99.9%)，乙醇(分析纯AR)，丙酮(分析纯AR)，去离子水(自制)，盐酸(分析纯AR，HCl含量36.0%~38.0%)，氯化高铁(分析纯AR，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$)，磷酸(优级纯GR)，异丙醇(分析纯AR)，尿素(分析纯AR)，乙烯(C_2H_4，纯度≥99.7%)，高纯氩气(Ar，纯度≥99.999%)、氢气(H_2，纯度≥99.999%)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，苯甲醚(化学纯CP)，Si/SiO_2(规格为20 mm×20 mm×3 mm)等。

1.2 铜箔的处理

用KQ3200DE型数控超声波清洗机将尺寸为20 mm×20 mm×0.03 mm的压延铜箔分别在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗10 min，然后用25%的盐酸超声清洗10 min，最后用去离子水超声清洗铜箔5 min三次。

分别用丙酮，乙醇，去离子水超声清洗20 mm×20 mm×0.03 mm大小的压延铜箔10 min，然后用2 mol/L的$FeCl_3$溶液静置清洗铜箔一定时间，然后用去离子水超声清洗铜箔5 min三次，再用去离子水清洗该铜箔5 min三次。

本实验中把用稀盐酸处理后的铜箔进行抛光。所用的电化学抛光电源为CHI660d型电化学工作站，抛光电压为10 V，抛光时间分别为80，60，40，20 s，灵敏度为$1.0\times e^{-1}$，抛光液的配比为去离子水∶磷酸∶乙醇∶异丙醇∶尿素=100 mL∶50 mL∶50 mL∶10 mL∶1 g，阳极接工作电极(铜箔)，阴极接0.3 mm的铜板。

1.3 石墨烯的制备与转移

将处理好的铜箔放在石英板上，然后放入OTF-1200X型CVD管式炉的恒温处，在氩气流量为3000 mL/min和氢气流量为300 mL/min氛围下升温至950℃，然后保温60 min得到表面质量更高的铜箔。之后通入乙烯氩气混合气体($n(C_2H_4)$∶$n(Ar)$=1∶9)流量调为10 mL/min，时间分别为15，30，45 s。

为了更好地表征和测试石墨烯，采用腐蚀基底法[31]把石墨烯转移到SiO_2/Si基底上，利用KW-4A型台式匀胶机将PMMA均匀旋涂于石墨烯/铜箔表面，PMMA薄膜干燥后放入2 mol/L $FeCl_3$腐蚀液中腐蚀12 h以去除铜箔。用去离子水冲洗PMMA/Graphene薄膜3次，PMMA/Graphene薄膜转移到SiO_2/Si基底上，待PMMA/Graphene薄膜固定在SiO_2/Si基底上后，将PMMA/Graphene/SiO_2/Si放入丙酮溶液中静置2 d，更换新的丙酮溶液，再将样品放入其中静置3 h，然后用去离子水缓慢清洗样品3次，去除PMMA，得到Graphene/SiO_2/Si样品。

1.4 石墨烯的表征

利用D8-Advanced Bruker AVS型X射线衍射仪(XRD)测试退火前铜箔的物相；利用FEI Quanta 450型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察铜箔表面形貌；利用HR Evolution型拉曼光谱仪测试铜箔表面生长的石墨烯的拉曼图谱，激光波长为532 nm。

2 结果与讨论

2.1 铜箔的表征

图1为石墨烯在不平整铜箔表面生长时的生长机理模型图，图中央的凹槽部分为铜箔表面不平整处的示意图，石墨烯在铜箔表面形成过程大致是由3个步骤：(1) C_2H_4在950℃高温下的铜箔表面分解，最终分解成H_2和C，然后碳附着在铜箔表面；(2) 石墨烯开始成核和长大；(3) 反应终止。从这四张图可以清晰的看出在铜箔不平整处没有形成完整的石墨烯。在开始阶段，乙烯在高温条件下吸附在铜箔表

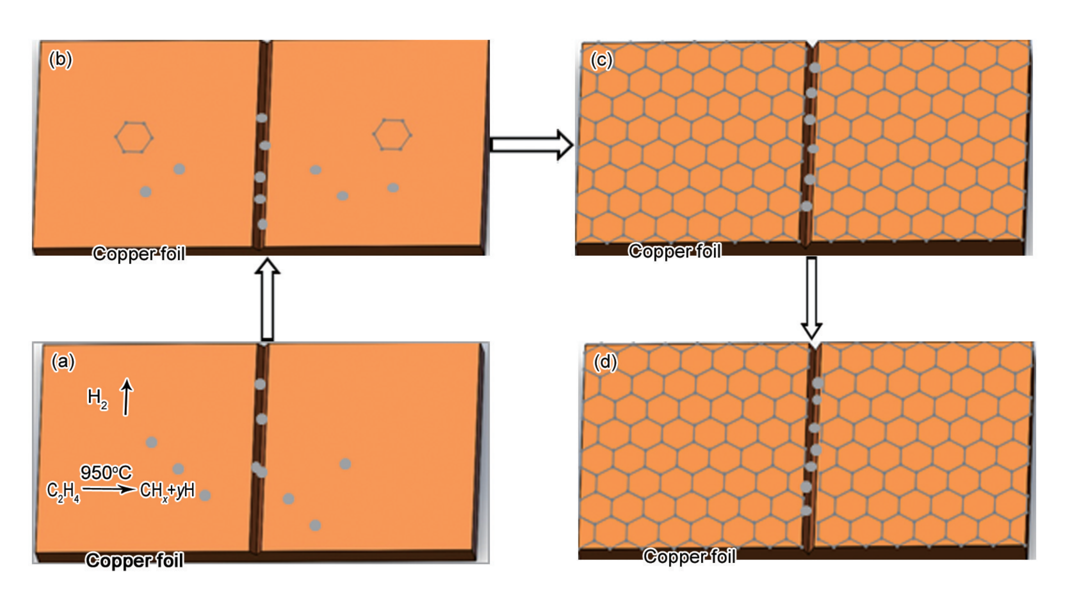


图1 石墨烯在不平整铜箔表面生长时的生长机理模型图

Fig.1 Model diagram of graphene growth mechanism on rough copper foil surface, (a) dissociation of hydrocarbon on heated copper foil surface, (b) nucleation and growth of graphene, (c) reaction termination, (d) final graphene and final amorphous carbon on the rough surface of copper foil

面, H原子从乙烯分子中分离出来, 在平整的铜箔晶粒和不平整(台阶, 压延痕迹等)的铜箔表面产生活性碳。在生长的整个过程中, 乙烯分离出的H原子重组形成氢气分子。碳分散在铜表面, 形成多环烃结构, 最后形成石墨烯薄膜。活性碳在平整的铜箔表面能够形成石墨的 sp^2 杂化的网状结构。然而在铜箔的不平整表面, 活性碳被困在铜箔表面的“山谷”里面, 缺乏形成大规模石墨烯的表面迁移的环境, 从而导致缺陷的形成, sp^2 网状结构的终止。最后在不平整铜箔表面形成石墨烯碎片或无定形碳, 如图1d的不平整处的灰色圆圈。所以在制备高质量的石墨烯之前, 铜箔表面的平整是十分重要的。

图2a和c为铜箔退火前的XRD图和铜箔表面的SEM图, 图2b和d为铜箔退火后的XRD图和铜箔表面的SEM图, 退火温度为950℃, 退火时间为60 min。可以看到, 退火前铜箔存在(111)、(200)和(220)三个衍射峰, 铜箔表面形貌存在明显的条形压延痕迹, 而退火后的铜箔产生晶粒取向, 对应的XRD图只出现了一个(200)的窄峰和一个很矮的(220)面, 铜箔表面出现大的铜晶粒, 明显比退火前的铜箔表面平整。

图3为不同条件下处理铜箔的SEM图。图3a为25%HCl清洗10 min铜箔的SEM图, 可见铜箔表面有明显的原始加工工艺留下的压延条形痕迹。图3b、c和d为2 mol/L $FeCl_3$ 溶液腐蚀15, 30, 45 s铜箔的SEM图, 从低倍SEM图可以看出, 与图3a相比, 经 $FeCl_3$ 溶液腐蚀的铜箔压延痕迹变浅, 铜箔表面平整度得到改善, 其中图3c条件下的铜箔表面平整度最好, 所以2 mol/L $FeCl_3$ 溶液腐蚀铜箔的时间为30 s时, 铜箔表面平整度最好; 时间为15 s时, 时间不足; 时间为45 s时, 铜箔腐蚀过度。图3e、f、g和h为电化学抛光铜箔的SEM图, 抛光电压为10 V, 抛光时间分别为20, 40, 60, 80 s, 可以明显看到这四种条件对应的铜箔表面平整度均比图3a–d对应腐蚀条件的铜箔表面好, 其中图3g对应条件的铜箔表面最平整, 所以电化学抛光铜箔的工艺参数为10 V、60 s时最佳。

2.2 石墨烯的表征

拉曼光谱可以用来确定石墨烯的层数和取向, 质量和边缘类型, 和扰动的影响, 如电场和磁场、应变、掺杂、混乱和官能团。激光激发引起斯托克斯声子能量的转变产生3个主要的拉曼峰: 一个主平面振动模式的峰G(1580 cm^{-1})峰, 以及一个不同的面内振动的二阶泛音的2D峰(2690 cm^{-1}), 还有一个D(1350 cm^{-1})峰。利用 I_D/I_G 比值可以判断出石墨烯的质量和无序性, I_{2D}/I_G 比值判断石墨烯的层数, 2D峰的半高宽可以进一步判断石墨烯的层数[32]。图4为在不同处理条件下的铜箔表面生长的石墨烯后转移到 SiO_2/Si 基底的拉曼光谱图。图中铜箔的处理条件分别是用25%HCl、2 mol/L $FeCl_3$ 溶液腐蚀及电化学抛光, 然后在950℃下退火2 h后生长的石墨烯, 生长时间为30 s。表1为图4曲线对应的处理条件和生长的石墨烯对应的拉曼光谱测试数据, 表

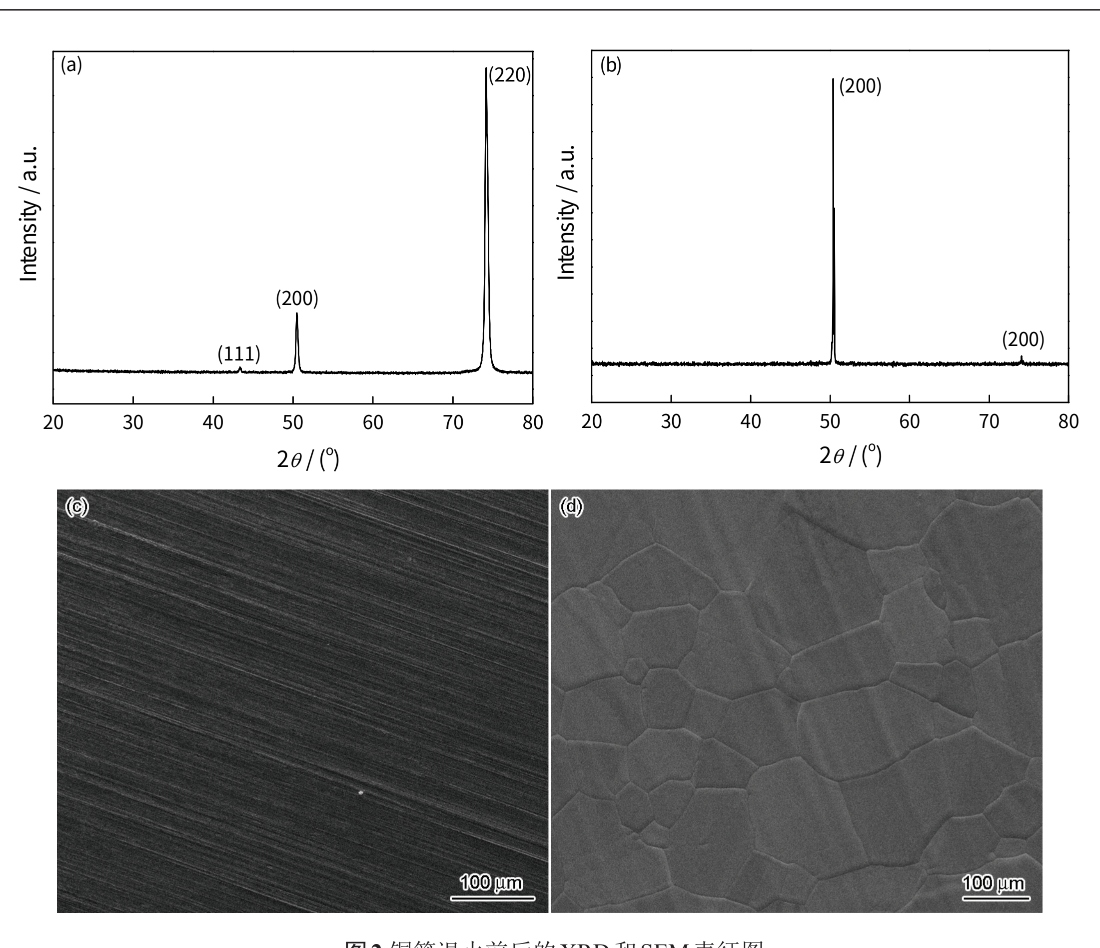


图2 铜箔退火前后的XRD和SEM表征图

Fig.2 XRD and SEM characterization of copper foils before and after annealing, (a) copper foils before annealing, (b) copper foils after annealing, (c) copper foils before annealing, (d) copper foils after annealing

1中很清楚的看出及可以清楚的对比出铜箔经过7种前处理后生长的石墨烯的拉曼数据 I_D/I_G、I_{2D}/I_G 以及半高宽的值。图4中的曲线1是由25%HCl腐蚀液清洗10 min铜箔表面生长的石墨烯的拉曼图谱，从图中可以看出该曲线的D峰的强度很高。图4的曲线2、3和4是由2 mol/L $FeCl_3$ 腐蚀铜箔时间分别为15, 30, 45 s后生长的石墨烯的拉曼图谱。图4的曲线5、6和7是由10 V电压下电化学抛光的铜箔时间分别为20, 40, 60 s后生长的石墨烯的拉曼光谱图，其中10 V、80 s铜箔表面腐蚀过度不做讨论。

综上描述，依据图2、图4和表1的数据和分析可知，随着铜箔表面平整度变好，这些曲线对应的 I_D/I_G 比值变小，缺陷变少，I_{2D}/I_G 值变大，2D峰的半高宽变窄，生长出的石墨烯的质量变好，更易生长出少层数的石墨烯。

图5为在10 V、60 s电化学抛光铜箔的表面生长石墨烯的表征图。图5a-d生长时间为15, 30, 45, 60 s的石墨烯的SEM图。从图5a可以看出有石墨烯的存在，但没有褶皱的出现，在晶界处也没有出现褶皱。从图5b可以看出有褶皱的出现，图中箭头指的位置为褶皱，而且该褶皱跨过了铜箔的晶界，说明该条件下生长的石墨烯在铜箔表面是连续的，图5e为对应转移到 SiO_2/Si基底上的偏光显微镜，可以清楚地看到石墨烯的形貌，因为石墨烯转移到 SiO_2/Si基底上，是属于原位转移，所以石墨烯转移后的结构特点不会改变。从图5c可以看出有褶皱的出现，箭头的指向为褶皱，而且褶皱比较多，该条件下生长的石墨烯也是连续的。从图5d中可以看出有一层比较大的黑色区域。

综上可知，随着生长时间的增加，在铜箔表面沉积的黑色区域是越来越多，石墨烯生长越来越厚。生长时间为30 s和45 s时，有通过铜箔晶界的褶皱出现，可以生长出比较连续的石墨烯。

图6为在10 V、60 s电化学抛光铜箔的表面生长石墨烯的Raman光谱图。从图6a中的生长时间为15 s的石墨烯的Raman图中分析，在石墨烯样品上取4个点，其中就有一个点有峰的存在，对应的 I_D/I_G=0.4, I_{2D}/I_G=1, 半

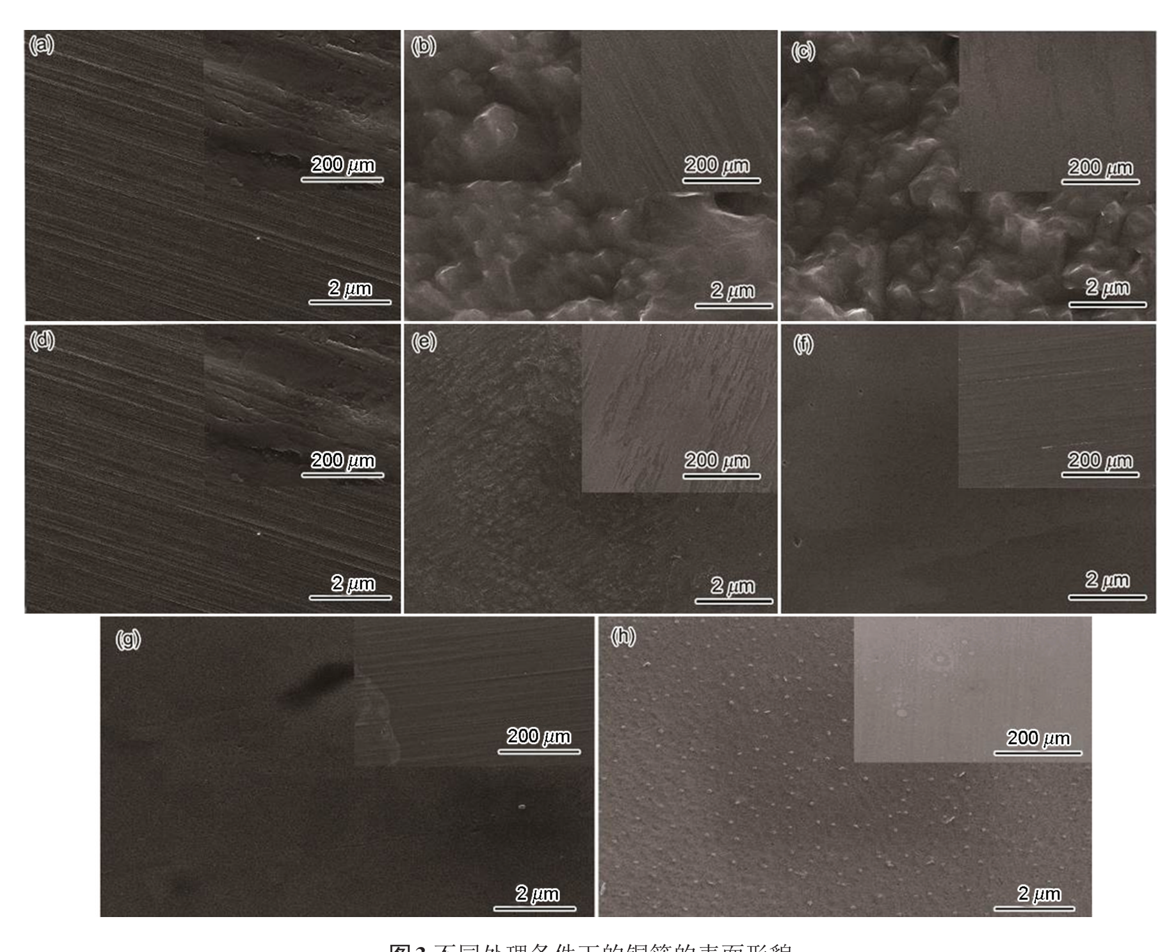


图3 不同处理条件下的铜箔的表面形貌

Fig.3 SEM images of copper foils treated by different processing conditions, (a)washed by 25% HCl for 10 min, (b) to (d) etched by 2 mol/L $FeCl_3$ for 15 s, 30 s and 45 s respectively, (e) to (g) electrochemically polished at 10 voltage for 20 s, 40 s, 60 s and 80 s respectively

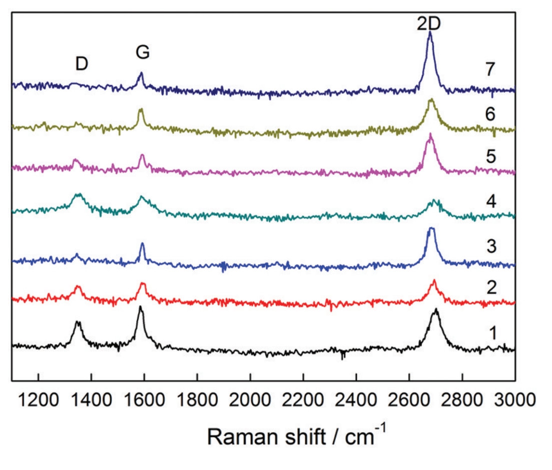


图4 不同处理条件下的铜箔表面生长的石墨烯的拉曼表征图

Fig.4 Raman characterization of graphene on copper foils treated by different conditions

高宽=35 cm^{-1}, 2D峰的波数为2692 cm^{-1}, 说明该条件下生长的石墨烯不连续。图6a中的生长时间为30 s的石墨烯的Raman图中分析, 对应的I_D/I_G=0.38, I_{2D}/I_G=4, 半高宽=33 cm^{-1}, 2D峰的波数为2678.32 cm^{-1}均说明该条件下的石墨烯为单层石墨烯, 图6c为图6a中生长时间为30 s的拉曼光谱图的洛伦兹函数拟合曲线, 该拟合曲线的2D峰是单峰以及对称峰, 进一步说明该条件下的石墨烯的单层性。图6a中的生长时间为45 s的石墨烯的Raman图中分析, 对应的I_D/I_G=0.4, I_{2D}/I_G=1.42, 半高宽=43 cm^{-1}, 2D峰的波数为2687.7 cm^{-1}。图6a中的生长时间为60 s的石墨烯的Raman图中分析, 对应的I_D/I_G=0.5, I_{2D}/I_G=0.9, 半高宽=58.81 cm^{-1}, 2D峰的波数为2695.62 cm^{-1}, 说明该条件下生长出的为石墨。图6b为图6a对应的2D峰放大图, 从图中的2D峰的位置很明显发现, 随着生长时间的增加, 2D峰的峰位发生了蓝移。

综上可知, 生长时间为30 s至60 s, 拉曼数据的I_{2D}/I_G值变小, 2D峰的半高宽变宽, 说明石墨烯的层数逐渐增多, 这与之前说的随着时间增加, 2D峰发生蓝移吻合。I_D/I_G值变大, D峰升高, 这是由于铜箔表面的石墨烯岛逐渐增多, 从而石墨烯的边界也变多, 则D峰就会升高。电化学抛光电压10 V, 腐蚀时间60 s, 生长时间为30 s时可以生长出高质量单层的石墨烯。


表 1 不同处理条件下的铜箔表面生长的石墨烯的拉曼数据

Table 1 Raman data of graphene on copper foils treated by different conditions

Curve number of Fig.4	Treatment condition	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Full width at half maximum (cm^{-1})
1	25%HCl, 10 min	0.67	0.93	57
2	2 mol/L $FeCl_3$, 15 s	0.57	1.14	40
3	2 mol/L $FeCl_3$, 30 s	0.51	1.71	39
4	2 mol/L $FeCl_3$, 45 s	1.14	0.86	47
5	Polished 30 s	0.6	2.6	35.5
6	Polished 45 s	0.42	1.38	47
7	Polished 60 s	0.4	1.63	44

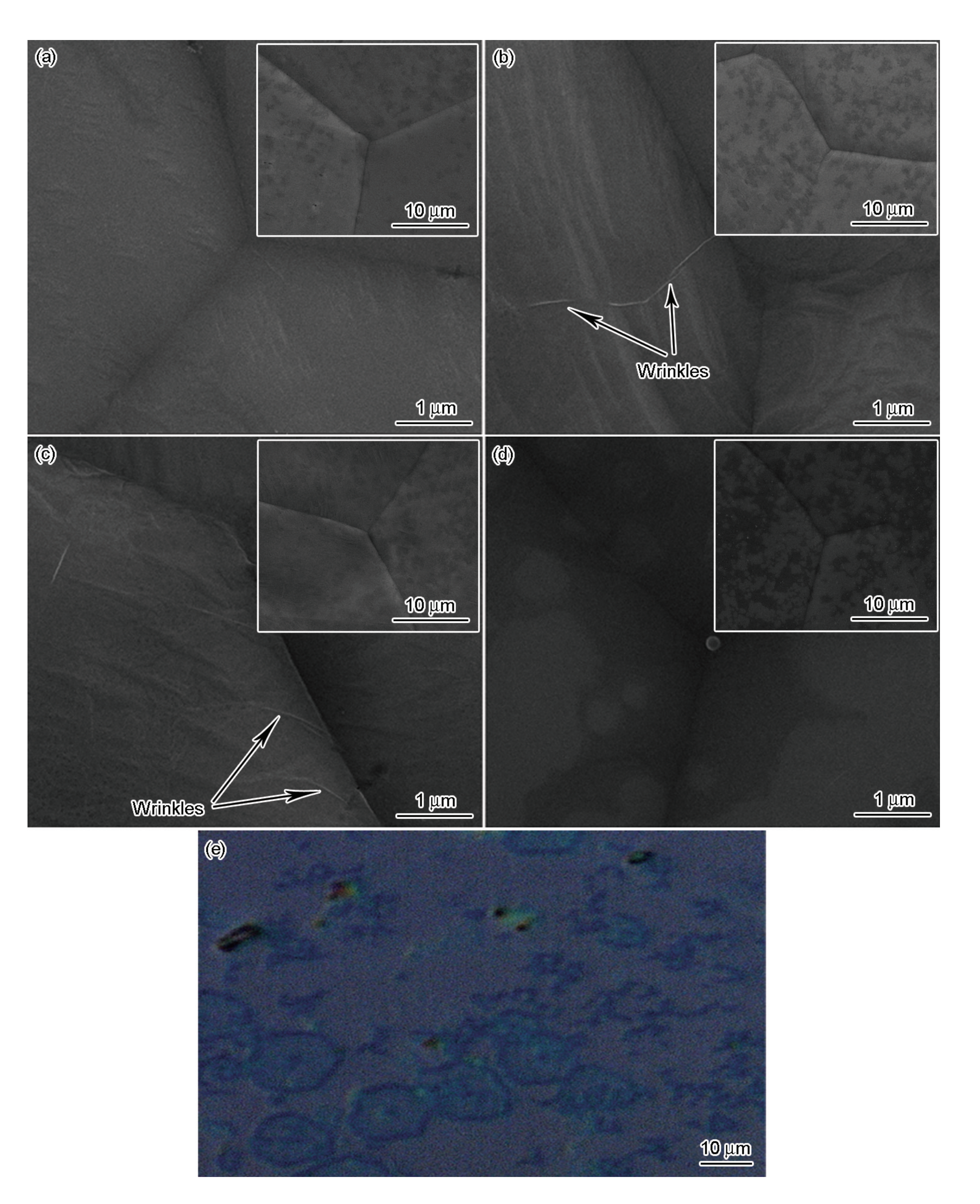
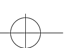
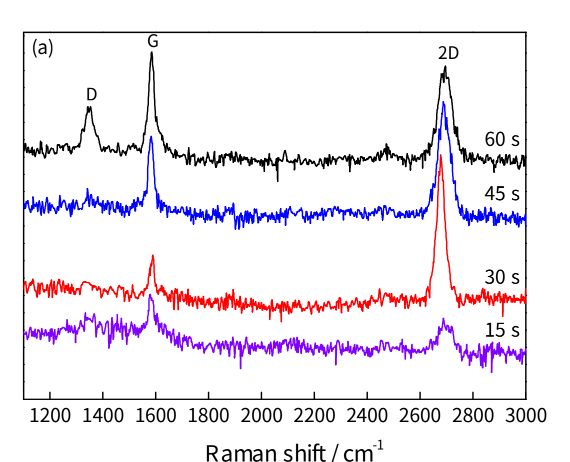


图 5 10 V 60 s 电化学抛光铜箔表面生长的石墨烯的表征图

Fig.5 SEM characterization of graphene grown on copper foils electrochemically polished at 10 V for 60 s, (a) to (d) graphene growth time of 15 s, 30 s, 45 s and 60 s, (e) polarizing microscope imagines of graphene growth time of 30 s





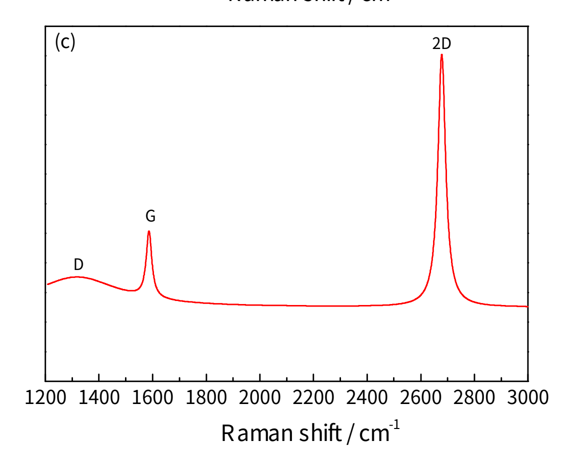


图6 10 V 60 s电化学抛光铜箔表面生长的石墨烯的Raman图

Fig.6 Raman spectra of graphene grown on copper foils electrochemically polished at 10 V for 60 s, (a) graphene of growth time of 15 s, 30 s, 45 s and 60 s (transferred to SiO_2/Si substrate), (b) 2D peak corresponding to Fig.a, (c) curve fitted by the Lorenz function of growth time of 30 s of Fig.a

3 结 论

1. 电化学抛光铜箔在10 V电压下, 随着时间的增加, 铜箔的平整度变好, 其中60 s最佳, 时间过长, 铜箔会被抛光过度。

2. 石墨烯的拉曼光谱分析表明, 随着铜箔表面的质量变好, I_D/I_G比值变小, I_{2D}/I_G比值变大, 半高宽变小, 生长出石墨烯层数少、缺陷小。随着生长时间的增加, I_{2D}/I_G比值变小, 半高宽变大, 石墨烯的层数变多。

3. 电化学抛光铜箔的参数为10 V、时间60 s, 石墨烯生长时间30 s的条件下的制备的石墨烯的I_D/I_G=0.38, I_{2D}/I_G=4, 半高宽=33 cm^{-1}, 表明该条件下可以生长出少层数高质量的石墨烯。

参 考 文 献

1 A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, Nature Material, **6**(3), 183(2007)

2 S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes, Nature Nanotechnology, **5**(20), 574(2010)

3 M. D. Stoller, S. Park, Y. W. Zhu, Jinho An, Rodney S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, Nano Letters, **8**(10), 3498(2008)

4 M. M. Qin, W. Ji, Y. Y. Feng, W. Feng, Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction, Chin. Phys. B, **23**(2), 28103(2014)

5 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, **306**(5296), 666(2004)

6 WANG Wenrong, ZHOU Yuxiu, LI Tie, WANG Yuelin, XIE Xiaoming, Research on synthesis of high-quality and large-scale graphene films by chemical vapor deposition, Acta Phys. Sin., **61**(3), 38702 (2012)
(王文荣, 周玉修, 李 铁, 王跃林, 谢晓明, 高质量大面积石墨烯的化学气相沉积制备方法研究, 物理学报, **61**(3), 38702(2012))

7 L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L. P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L. M. Peng, X. Bao, H. M. Cheng, Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum, Nature Communications, **3**(699), 1(2012)

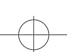
8 K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature, **457** (7230), 706(2009)

9 Q. Li, H. Chou, J. H. Zhong, J. Y. Liu, A. Dolocan, J. Zhang, Y. Zhou, R. S. Ruoff, S. Chen, W. Cai, Growth of adlayergraphene on Cu studied by carbon isotope labeling, Nano Letters, **13**(2), 486 (2013)

10 X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, Science, **324**(5), 1312(2009)

11 Y. P. Hsieh, Y. W. Wang, C. C. Ting, H. C. Wang, K. Y. Chen, C. C. Yang, Effect of catalyst morphology on the quality of CVD grown graphene, Journal of Nanomaterials, 2013(2013)

12 LI Xu, ZHAO Weifeng, CHEN Guohua, Research progress in preparation and characterization graphene, Material Review, **22**(8), 48 (2008)
(李 旭, 赵卫峰, 陈国华, 石墨烯的制备与表征研究, 材料导报,



22(8), 48(2008))

13 REN Wencai, GAO Libo, MA Laipeng, CHENG Huiming, Preparation of graphene by chemical vapor deposition, New Carbon Materials, **26**(1), 71(2011)
(任文才, 高力波, 马来鹏, 成会明, 石墨烯的化学气相沉积法制备, 新型炭材料, **26**(1), 71(2011))

14 TIAN Juntao, Overview of the production process on rolled copper foil, Shanghai Nonferrous Metals, **35**(4), 170(2014)
(田军涛, 压延铜箔生产工艺概述, 上海有色金属, **35**(4), 170(2014))

15 HAN Chen, SUN Futao, Technological analysis of nonferrous metal strip produced by steckel mills, Shanghai Nonferrous Metals, **36**(3), 131(2015)
(韩 晨, 孙付涛, 炉卷轧机应用于有色金属板带材生产工艺分析, 上海有色金属, **36**(3), 131(2015))

16 FU Honghua, Copper strip slitting defect analysis and quality control, Shanghai Nonferrous Metals, **35**(4), 150(2014)
(傅红华, 铜带材纵剪缺陷分析及质量控制, 上海有色金属, **35**(4), 150(2014))

17 X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, M. Tromp Rudolf, B. Hannon James, M. Vogel Eric, Colombo Luigi, S. Ruoff Rodney, Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper, Journal of the American Chemical Society, **133**(9), 2816(2011)

18 H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie, W. J. Zhang, Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation, Journal of the American Chemical Society, **134**(8), 3627(2012)

19 T. R. Wu, G. Q. Ding, H. L. Shen, H. M. Wang, L. Sun, D. Jiang, X. M. Xie, M. H. Jiang, Triggering the continuous growth of graphene toward millimeter-sized grains, Advanced Functional Materials, **23**(2), 198(2013)

20 Gang Hee Han, Fethullah Güneş, Jung Jun Bae, Eun Sung Kim, Seung Jin Chae, Hyeon-Jin Shin, Jae-Young Choi, Didier Pribat, Young Hee Lee, Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth, Nano Lett., **11**(10), 4144(2011)

21 Shonali Dhingra, Jenfeng Hsu, Ivan Vlassiouk, Brian D'Urso, Chemical vapor deposition of graphene on large-domain ultra-flat copper, Carbon, **69**, 188(2014)

22 Dongmok Lee, Gi Duk Kwon, Jung Ho Kim, Eric Moyen, Young Hee Lee, Seunghyun Baik, Didier Pribat, Significant enhancement of the electrical transport properties of graphene films by controlling the surface roughness of Cu foils before and during chemical vapor deposition, Nanoscale, **6**, 12943(2014)

23 Pavel Procházka, Jindřich Mach, Dominik Bischoff , Zuzana Lišková, Petr Dvořák, Marek Vaňatka, Pauline Simonet , Anastasia Varlet, Dušan Hemzal, Martin Petrenec, Lukáš Kalina, Miroslav Bartošík, Klaus Ensslin, Peter Varga, Jan Čechal, Tomáš Šikola, Ultrasmooth metallic foils for growth of high-quality graphene by chemical vapor deposition, Nano Technology, **25**(18), 185601(2014)

24 H. I. Rasool, E. B. Song, M. J. Allen, J. K. Wassei, R. B. Kaner, K. L. Wang, B. H. Weiller, J. K. Gimzewski, Continuity of graphene on polycrystalline copper, Nano Letters, **11**(1), 251(2010)

25 H. I. Rasool, E. B. Song, M. Mecklenburg, B. C. Regan, K. L. Wang, B. H. Weiller, J. K. Gimzewski, Atomic-scale characterization of graphene grown on copper (100) single crystals, Journal of the American Chemical Society, **133**(32), 12536(2011)

26 Y. F. Zhang, T. Gao, Y. B. Gao, S. B. Xie, Q. Q. Ji, K. Yan, H. L. Peng, Z. F. Liul, Defect-like structures of graphene on copper foils for strain relief investigated by high-resolution scanning tunneling microscopy, ACS Nano, **5**(5), 4014(2011)

27 S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, K. F. McCarty, Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111), Physical Review B, **84**(15), 155425(2011)

28 YANG Lianqiao, FENG Wei, WANG Lang, ZHANG Jianhua, Study on fabrication parameter of graphene on copper by CVD , Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), **42**(10), 5(2014)
(杨连乔, 冯 伟, 王 浪, 张建华, 铜基石墨烯的CVD法制备工艺参数研究, 华中科技大学学报(自然科学版), **42**(10), 5(2014))

29 X. L. Guo, X. Yi, Studies on electrochemical polishing of stainless steel, Electroplating and Finishing, **20**(5), 11(2001)

30 B. Du, H. Q. Li, Development of electrochemical polishing technology, Surface Technology, **36**(2), 56(2007)

31 A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, Nano Letters, **9**(1), 30(2009)

32 L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Phys., Rep., **473**(5-6), 51(2009)